

<報文>Fe-Mn-CO-CO₂系の平衡測定に就いて(補遺) : 各相のX線廻析

著者	的場 幸雄, 郡司 好喜
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	12
号	2
ページ	119-121
発行年	1957-02-20
URL	http://hdl.handle.net/10097/32279

Fe-Mn-CO-CO₂ 系の平衡測定に就いて (補遺)

各相のX線廻析

的場幸雄* 郡司好喜**

On the Oxidation-Reduction Equilibria of Fe-Mn-CO-CO₂ System (Appendix).
X-Ray Study of Each Phases. By Sachio MATOBA and Kôki GUNJI.

From the X-ray study of each phases, the following conclusions were obtained:

- (1) In the wüstite range, the diffraction lines showed the simple face-centered cubic lattice and the lattice expanded with an increase of Mn contents and a decrease of oxygen contents in wüstite.
- (2) We demonstrated the coexistence of wüstite with magnetite from the diffraction lines in the range concerned.
- (3) In the magnetite range the diffraction lines showed the spinel type lattice of magnetite dissolving Mn.

(Received Oct. 10, 1956)

1. 緒 言

Fe-Mn-CO-CO₂ 系の平衡測定の結果に就いては先に本誌上¹⁾に発表してあるので、今回は現出する各相のX線廻析結果を報告する。

2. 廻析方法及び廻析結果

X線の對陰極には Fe を用い、カメラは直径 70mm, 90mm の二種類を用いて粉末法に依り撮影した。

寫眞は 1,000°C にて反應せしめた試料の廻析寫眞であるが各試料の相組成は第 1 表に示す如くである。

第 1 表 1,000°C に於ける各試料の相組成

記 號	CO ₂ (%) (ガス相)	Mn (%)	相
a	74.0	3.15	Wüstite
	"	32.94	
	"	55.53	
b	82.5	3.15	Wüstite + Magnetite
	87.2	15.54	
	94.0	32.94	
c	94.0	3.15	Magnetite
	"	15.54	

A) Wüstite 領域

寫眞 (a-1), (a-2), (a-3) はこの領域の廻析線を示すが凡て NaCl 型の面心立方格子を示し、この領域に存在するものは Mn を固溶せる Wüstite の均一相であることが確認される。Wüstite は Fe⁺⁺ (イオン半径 $R=0.83\text{\AA}$), Fe⁺⁺⁺ ($R=0.67\text{\AA}$) 及び O[—] ($R=1.32\text{\AA}$) のイオン結晶でありその格子の大きさは酸素含有量と密接な関係がある。即ち酸素含有量の増加することは、空格子點の増加及びイオン半径の小さい Fe⁺⁺⁺ の増加を意味するので、CO₂ の多いガス相と平衡して居る Wüstite の格子は當然收縮する筈である。1,000°C に於ける J. Bénard²⁾ の測定によると、金屬

* 東北大學工學部金屬工學科選鑛製鍊研究所兼務

** 東北大學工學部金屬工學科

1) 的場幸雄, 郡司好喜: 選研彙, 10 (1954), 133.

2) Bénard, J.: Compt. rend. 205 (1937), 912.

鐵と平衡する Wüstite の格子常数は 4.3013\AA であり Fe_3O_4 と平衡するものは 4.2820\AA である。

又一方 Mn^{++} のイオン半径は 0.91\AA もあり, Mn が Wüstite 中の Fe を置換した場合には當然格子の膨張が起り, Mn 量の増加と共に MnO の格子常数へ近くなる筈である。M. Vincenzo³⁾ は Fe 及び Mn 酸化物の混合物を適當に還元した試料に就いての X 線廻析からこれを確めて居る。

第2表は Mn 及び酸素含有量が Wüstite の格子常数に及ぶ影響を示したもので, その結果は前述の事實と良く一致して居る。尙格子常数は同時に測定した NaCl ($a=5.6263\text{\AA}$) の値を用いて補正した。

第2表 Mn を固溶せる Wüstite の組成と格子常数の關係

$\text{CO}_2(\%)$ (ガス相)	Mn (%)	(鐵と結合せる) O (%)	a (Å)
	0		4.2820~4.3013
59.2	3.15	23.94	4.310
	32.94	23.43	4.380
	55.53	22.96	4.396
74.0	3.15	24.35	4.282
	32.94	23.92	4.350
	55.53	23.07	4.396
	MnO		4.44 4)

B) Wüstite と Magnetite の混合領域

寫眞 (b-1), (b-2), (b-3) はこの領域の廻析線であるが, 寫眞から明らかなように Wüstite と Magnetite の廻析線が交互に現れ, 予想された如く 2 相の共存が確認される。なほ寫眞中 W は Wüstite, M は Magnetite の廻析線を示す。

C) Magnetite 領域

寫眞 (c-1), (c-2) はこの領域の廻析線であり, 均一な Spinel type の面心立方格子を示して居る。即ちガス相中の CO_2 が高いこの領域では, Wüstite が消失し全部 Magnetite に移行して居るが, 前報に觸れたようにこの領域には Fe_3O_4 ($a=8.40\text{\AA}$) の他 Jakobsit (MnFe_2O_4 ; $a=8.54\text{\AA}$) なる Spinel が存在する筈である。しかし寫眞にはこうした 2 相の廻析線が明瞭に表はれて居ないから, MnFe_2O_4 は獨立相として存在するものではなく Fe_3O_4 の Fe の一部を Mn が置換した Magnetite 固溶體を形成して居るものと考へられる。(c-2) では (c-1) に於けるより僅かではあるが格子の膨張が見られ $a=8.42\text{\AA}$ となるのはこうした事實を裏書きして居るものと思う。尙廻析線の中平行に出て居る薄い線は FeK_β によるものである。

3. 結 論

各相の X 線廻析を行つた結果次のような結論を得た。

A) Wüstite の領域に於ける廻析線から, この領域では Mn を固溶せる均一な Wüstite のみの存在が確認され, 又この面心立方格子は Mn 量の増加と共に膨張し, 酸素量の増加と共に收縮することが明らかとなつた。

B) Wüstite と Magnetite との混合領域に於ける廻析線から兩者の共存が確認された。

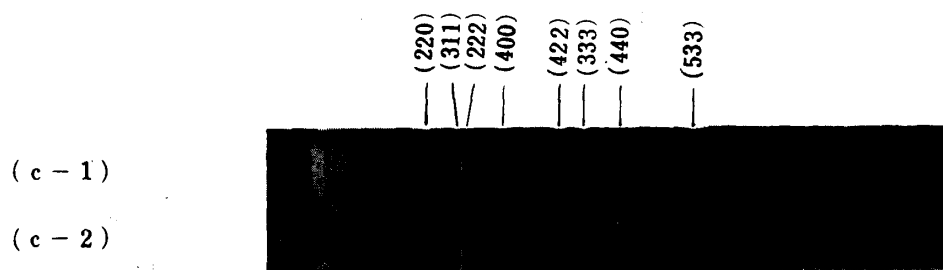
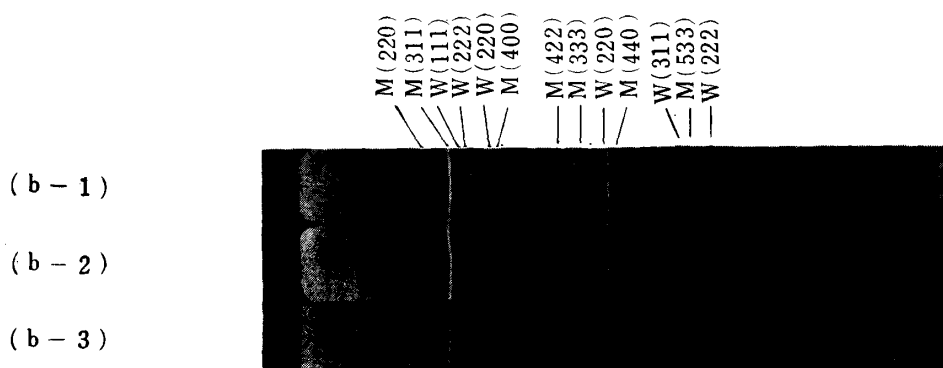
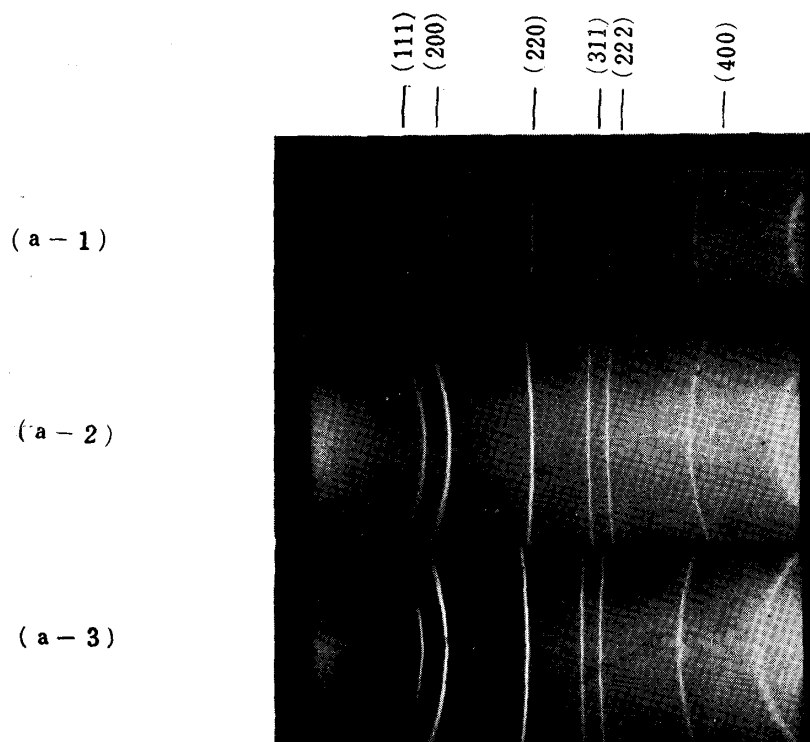
C) Magnetite の領域に於ては MnFe_2O_4 なる Spinel が獨立に存在するのではなく Mn を固溶せる Magnetite として存在することが予想された。

擧筆するに當り本研究の間協力された八幡製鐵本間啓治工學士に深甚の謝意を表する。
尙本研究の理論的考察に關しては著者の一人等⁵⁾ が既に發表して居る。

3) Vincenzo, M.: Gazz. chim. ital. 70 (1940), 150.

4) 久保輝一郎, 加藤誠軌: X 線廻析による化學分析 (1955)

5) 竹内榮, 郡司好喜, 古川和男: 日本金屬學會昭和30年秋期講演會



寫 眞 各 相 の X 線 廻 析